

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-68627

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)3月28日

C 08 G 59/18

NKE

A-6561-4J

59/20

NLE

B-6561-4J

C 08 J 3/20

NHN

C-6561-4J

C 08 L 63/00

D-8115-4F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 光硬化可能な樹脂組成物

⑯ 特 願 昭61-212758

⑰ 出 願 昭61(1986)9月11日

⑱ 発 明 者 滝 山 栄 一 郎 神奈川県鎌倉市西鎌倉4-12-4

⑲ 発 明 者 小 倉 立 士 群馬県高崎市巾着町4-3-2

⑳ 発 明 者 新 井 道 明 群馬県高崎市並榎町135

㉑ 発 明 者 鷹 野 誠 一 群馬県高崎市岩押町32-1 ミノルマンション301号

㉒ 発 明 者 北 畠 道 俊 徳山市毛利町3丁目37番地

㉓ 出 願 人 昭和高分子株式会社 東京都千代田区神田錦町3丁目20番地

㉔ 出 願 人 徳山石油化学株式会社 山口県新南陽市大字富田4980番地

㉕ 代 理 人 弁理士 菊 地 精 一

明 細 書

1. 発明の名称

光硬化可能な樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

- (1) 1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂とクロトン酸とを、エポキシ基とカルボキシル基とが実質的に当量になる割合で反応させて得られるエポキシクロトネート樹脂、
 - (2) 多価アルコールのクロトネート、
 - (3) 多価アルコールのアクリレートまたはメタクリレート、
 - (4) 1分子中に2個以上のチオール基を有するポリチオール化合物及び
 - (5) 光反応開始剤
- から成る光硬化可能な樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、塗料、接着剤、コーティング剤などの種々の分野に有用な光硬化可能な樹脂組成物に

関し、特に従来この分野で用いられることのなかったクロトン酸の有効利用法を提供するにある。

〔従来の技術〕

エポキシ樹脂とクロトン酸とを反応させて得られるエポキシクロトネート樹脂とスチレンなどの重合性モノマーとを併用し硬化させることは公知である。

また、エポキシクロトネート樹脂を電子線照射で硬化させようとする試みもなされている。

さらに、クロチルアルコールとジイソシアナートとの反応物とポリチオール化合物とを併用し、光硬化させる試みもW.R.Grace社の米国特許などに散見されている。

しかし、最初の方法ではクロトネート基の不飽和結合は頗る反応性に乏しく、スチレンとは殆んど反応せず、硬化性が極めて悪いという欠点がある。

また、エポキシクロトネート樹脂の電子線照射による硬化は、通常、不飽和結合を有する樹脂に利用されている10メガラド以下の線量では、実

質的に硬化しないことが知られている。

さらに、最後の方法ではクロチルアルコールは高価であり工業的に利用可能な原料とは云えない。その上、ウレタン結合を所有しているため耐熱性に乏しく、260℃のハンダ浴浸漬による耐熱性に欠ける欠点を有している。

[発明が解決しようとする問題点]

本発明者は、クロトン酸の不飽和結合が有する低反応性を解消し、実際的なコストで耐熱性も実用上十分である光硬化可能な樹脂を開発すべく鋭意検討した結果、エポキシクロトネート樹脂に多価アルコールのクロトネート及びポリチオール化合物とを併用することによって長期保存に耐えと共に光硬化させることによって、接着性にすぐれた光硬化可能な樹脂組成物が得られることを知り、先に特許出願を行った。

本発明は、この出願発明の改良に関するものであって、その目的とする所は、硬化速度をより速め、硬度を増加させることにある。即ち、多価アルコールのクロトネートのみでは、光硬化性が必

ら硬化型樹脂ではない点をエポキシ樹脂と反応させて硬化性とし、それに多価アルコールのクロトネートに多価アルコールの(メタ)アクリレートとを併用し、更にポリチオール化合物を共用して光硬化性とした所にある。

本発明の光硬化可能な樹脂組成物は、前記の如く構成することによって、クロトン酸の不飽和結合のもつ低反応性が逆に併用系の安定性に大きく寄与しているが、しかしエポキシクロトネート樹脂及び多価アルコールのクロトネートのみでは硬化性が遅い場合があり、それらに、多価アルコールの(メタ)アクリレートを併用し、更にポリチオール化合物を共用することによって実用的な硬化速度が達成される。

一方、多価アルコールの(メタ)アクリレートの側からみると、それとポリチオール化合物を併用して光硬化とすることは公知であるが、この場合には両者を混合してからのポットライフが頗る短かく、混合後数時間でゲル化し、実用性のあるものとはならない。しかしながら、この欠点は多

ずしも十分でない場合もあり、塗膜の硬さも2H以下でこれで良い場合は免も角、より高い硬度を望むときは必ずしも十分とはいえないからである。

[問題点を解決するための手段]

本発明の光硬化可能な樹脂組成物は、

- (1) 1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂とクロトン酸とを、エポキシ基とカルボキシル基とが実質的に当量になる割合で反応させて得られるエポキシクロトネート樹脂、
- (2) 多価アルコールのクロトネート、
- (3) 多価アルコールのアクリレートまたはメタクリレート(以下、多価アルコールの(メタ)アクリレートという)、
- (4) 1分子中に2個以上のチオール基を有するポリチオール化合物及び
- (5) 光反応開始剤

からなることを特徴とするものである。

[作用]

本発明の特徴は、クロトン酸が当然のことなが

ら多価アルコールのクロトネートを併用することで解消することを見出した点に本発明のもう一つの特徴がある。

即ち、上記のエポキシクロトネート樹脂とポリチオール化合物との併用系では、実用上、粘度が高過ぎる傾向があり、溶剤またはモノマーを併用して粘度をコントロールされてきた。

溶剤を併用する場合、環境衛生面、防災面などから好ましくない場合がある。また、モノマーの併用は、硬化物の物性を向上させる傾向があり、好ましいが、例えば一般に使用されているアリルエーテル、アリルエステル(メタ)アクリレートなどのモノマー類は反応が速やかであるため、調合後直ちに使用する場合はいいが、長期の保存には耐えないという難点があった。

本発明の組成物は、用いるエポキシ樹脂、多価アルコール及びポリチオール化合物の種類並びに組成或いは多価アルコールのクロトネートと(メタ)アクリレートとの比率などを変更することによって、その物性を変更することができ、用

途の多様化に対応することが可能となる。

本発明のエポキシクロトネート樹脂を製造するために用いられるエポキシ樹脂としては、1分子中に2個以上のエポキシ基を有する市販のものが利用される。それらの代表例としては以下の種類のものが挙げられる。

- (1) ビスフェノール A またはビスフェノール F のジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂は、最も代表的なエポキシ樹脂であり、各メーカーから分子量の異なるタイプが市販されている。

例えば、油化シェルエポキシ社のエピコート 807, 827, 828, 834, 1001, 1004, 1007, 1010、チバ社のアラルダイト GY-250, GY-252, GY-255, GY-257, GY-260, GY-280, ダウ・ケミカル社の DER-330, 331, 332, 333, 337, 383, 361, 661、大日本インキ化学工業㈱のエピクロン 840, 850, 855, 810, 805, 800, 1050、東都化成㈱のエポトート YD-115, YD-115CA, YD-117, YD-121, YD-127, YD-128, YD-128S, YD

- (6) ポリオールポリグリシジルエーテル、大日本インキ化学㈱社のエピクロン 700 シリーズ、
(7) その他

ビスフェノール S グリシジルエーテル、イソシアヌレートグリシジルエーテル等。

以上のエポキシ樹脂は相互の併用も可能である。

エポキシ基とクロトン酸の反応比率は実質的に 1:1 が好適であるが、エポキシ基の多少の残留は本発明の妨げとはならない。

エポキシ樹脂とクロトン酸の反応は、反応触媒、例えば第 4 級アンモニウム塩、3 級アミン類、トリフェニルホスフィン等を 0.1~1 (%) 程度併用し、温度 110~150 °C にて行われる。

重合防止剤の使用は必ずしも必要ではなく、不活性ガス気流中で反応を行うことも可能である。

本発明で用いられる多価アルコールのクロトネートは、多価アルコールのヒドロキシル基をクロトン酸でエステル化した生成物であり、特に制限はない。

また、多価アルコールの (メタ) アクリレート

- 011、三井石油化学エポキシ㈱のエポミック R-120, R-128, R-130, R-133, R-139, R-140, R-301, R-302 など が挙げられる。

- (2) ノボラックのポリグリシジルエーテル型エポキシ樹脂としては、ダウ・ケミカル社の DEN-431, 438, 439、チバ社の ECN-1299、大日本インキ化学工業㈱の N-740, N-565, N-588 など が挙げられる。

その他に、いわば特殊エポキシ樹脂とも称される幾つかの種類があり、代表的なタイプを次に示す。

- (3) 環状脂肪族エポキシ樹脂
ユニオン・カーバ이트社の ERL-4221、ダイセル㈱社のセロキサイド 3001 等、
(4) 含ハロゲンエポキシ樹脂
ダウ・ケミカル社の DER-500 シリーズ、大日本インキ化学㈱社のエピクロン 145, 152 等、
(5) 多価カルボン酸グリシジルエステル、大日本インキ化学㈱社のエピクロン 200, 400 等、

も同様であるが、光硬化性といった点からはアクリレートの方が望ましい。

多価アルコールの種類としては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリット、ジペンタエリスリット、水素化ビスフェノール A、1,4-シクロヘキサジメタノール、ビスフェノール A のアルキレンオキシド付加物などをあげることができる。

エポキシクロトネート樹脂と多価アルコールのクロトネート及び (メタ) アクリレートの合計量との混合割合は、要求される粘度によっても相違するが、エポキシクロトネート樹脂の割合が 10~90 重量%、望ましくは 30~70 重量%で、残りが多価アルコールのクロトネート及び (メタ) アクリレートとの合計量となる。

多価アルコールのクロトネートと多価アルコールの (メタ) アクリレートとの混合割合は特に制限はないが、保存性と硬化性のバランスを考慮す

れば、多価アルコールのクロトネート 20~80重量%、多価アルコールの(メタ)アクリレート 80~20重量%が望ましい。

クロトン酸と(メタ)アクリル酸とを混合して多価アルコールをエステル化したものを使用することも可能であるが、特に大きな利点は認められず、使用の便利さから云えば夫々のエステルを混合して用いる方がよい。

エポキシクロトネート樹脂と多価アルコールのクロトネートおよび(メタ)アクリレートとの混合物に組合せるポリチオール化合物は、これに限定されるわけではないが、市販品として多価アルコールとチオカルボン酸とのエステル化生成物があげられる。

例えば、トリメチロールプロパントリチオグリコレート、トリメチロールプロパントリチオプロピオネート、ペンタエリスリットテトラチオグリコレート、ペンタエリスリットテトラチオプロピオネート、1,6-ヘキサンジオールジチオプロピオネート、ビスフェノール A モノエポキシ化合

物付加物のジチオプロピオネートなどが挙げられる。

多価アルコールのクロトネート及び(メタ)アクリレート中の不飽和結合とチオール基との比率は当量で実質的に 1:1 が好適であるが、チオールのモル比は多少大きくとも差支えなく、厳密でなくとも良い。

光開始剤は市販のものがそのまま用いられる。例えば、ベンゾインアルキルエーテル類(イソプロピル、ブチル、イソブチル等)、ベンゾフェノンとアミン類との併用系、アセトフェノン誘導体類、例えばベンジルジメチルケタール(チバ社、“イルガキュア 651”)、ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(同、“イルガキュア 184”)、ヒドロキシジメチルアセトフェノン(メルク社“ダロキュア #1173”)等である。

本発明による組成物は、必要に応じて充てん剤、補強材、着色剤、ポリマーなどを併用できることは勿論であり自由である。

【実施例】

次に本発明の理解を助けるために、以下に実施例を示す。

実施例 1

エポキシクロトネート(A)の合成

攪拌機、還流コンデンサー、温度計を付した 1ℓ セパラブルフラスコに、エポキシ樹脂としてダウ・ケミカル社の DER-332 を 360g、クロトン酸 172g、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド 3g を加え、120~130℃で 4 時間反応すると酸価は 4.1 となったので、ハイドロキノン 0.05g 加えエポキシクロトネート樹脂(A)がハーゼン色数 250、常温で粘潤なシロップ状で得られた。

光硬化性樹脂の合成

エポキシクロトネート樹脂(A)を 50g、トリメチロールプロパントリクロトネート 30g、トリメチロールプロパントリアクリレート 20g、ペンタエリスリットテトラチオグリコレート 55g、光開始剤としてベンゾフェノン 2g を加え、均一

に混合して光硬化性樹脂(a)とした。

別に、エポキシクロトネート樹脂(A) 50g、トリメチロールプロパントリクロトネート 50g、ペンタエリスリットテトラチオグリコレート 55g、光開始剤としてベンゾフェノン 2g を加え光硬化性樹脂を(b)とした。

更にエポキシクロトネート樹脂(A) 50g、トリメチロールプロパントリアクリレート 50g、ペンタエリスリットテトラチオグリコレート 55g、光開始剤としてベンゾフェノン 2g を加え、光硬化性樹脂(c)とした。

前記光硬化性樹脂(a)乃至(c)を厚さ 35μ の銅箔上に 30μ 厚になるようにバーコーターで塗布し、2kW の出力をもつ紫外線ランプのランプ下 10cm を 2m/分の速度で 2 回繰返し通過させた。

得られた塗膜物性は第 1 表に示すようであった。

第 1 表

	樹脂(a)	樹脂(b)	樹脂(c)
硬 度	F	4B	H
ゴバン目密着 テスト	100/100	100/100	100/100
クロスカット テスト	合 格	合 格	合 格
1mmφ 180° 折曲げ	合 格	合 格	合 格
260℃ハンダ 耐熱	10秒合格	< 5 秒	10秒合格

然るに、トリメチロールプロパントリアクリレートのみを併用した樹脂(c)は、配合の翌日ゲル化した。

モノマーを混合使用した樹脂(a)は25℃1ヶ月後もゲル化しなかった。

実施例 2

エポキシークロトネート樹脂(B)の合成

攪拌機、還流コンデンサー、温度計を付した1ℓセパラブルフラスコに、ノボラック型エポキシ樹脂として、ダウ・ケミカル社のDEN-438を360g、クロトン酸172g、トリフェニルホスフィン2gを仕込み、130~135℃に4時間反応すると酸価は11.4となったので、ヒドロキノン0.1gを加え、エポキシークロトネート樹脂(B)が常温でほとんど半固形状の黄褐色樹脂として得られた。

光硬化性樹脂の製造

エポキシークロトネート樹脂(B)を50gに、ジベンタエリスリットヘキサアクリレート(日本化薬社製、粘度29ポイズ)、トリメチロールプロパントリクロトネート、ペンタエリスリットテトラチオプロピオネート、光開始剤としてメルク社のダロキュア[®] 1173及びメチルエチルケトンを第2表に示す割合で均一に混合し、光硬化性樹脂(d)乃至(h)が得られた。

光硬化性樹脂を厚さ35μの銅箔上に30μになるようにバーコーターで塗装し、溶剤を揮発後、出

力2kWの紫外線照射装置下10cmを2m/分の速度で1回通過させた。

得られた塗膜物性及び処方をもとめて性質は第2表に示す。

第2表から、アクリレートとクロトネートとを混合した光硬化性樹脂(e)乃至(f)が硬化性並びに塗膜物性とのバランスのとれた性質を示した。

(以下余白)

第 2 表 (数字はいずれも重量部)

光 硬 化 性 樹 脂	[d]	[e]	[f]	[g]	[h]
エポキシ-					
クロトネート樹脂(B)	50	50	50	50	50
ジベンタエリスリット					
ヘキサアクリレート	0	12	25	38	50
トリメチロールプロパン					
トリクロトネート	50	38	25	12	0
ペンタエリスリットテト					
ラチオプロピオネート	76	77	78	79	80
メルク [®] 1173	2	2	2	2	2
メチルエチルケトン	20	25	30	35	40
硬 度	F~H	H~2H	2H	2H	2H
1mmφ 180° 折曲げ	合格	合格	合格	合格	3回で塗膜切断
クロスカットテスト	合格	合格	合格	合格	合格
ゴバン目テスト	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
260℃ハンダ耐熱	20秒合格	30秒合格			
混合後のポットライフ (40℃)	> 7日	> 7日	> 7日	2~3日	< 1時間

〔 発 明 の 効 果 〕

本発明の光硬化可能な樹脂組成物は、クロトン酸基の特性並びに（メタ）アクリレート基の特性を利用して長期保存に耐えしかも充分な硬化性を有する利点と共に耐熱性及び接着性にすぐれており、且つ強靱な皮膜を与えるので、塗料、接着剤、コーティング剤などの用途に極めて有用である。また、クロトン酸の有効利用方法を提供するにある。

特許出願人 昭 和 高 分 子 株 式 会 社
 徳 山 石 油 化 学 株 式 会 社

代 理 人 弁 理 士 菊 地 精 一

PAT-NO: JP363068627A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 63068627 A
TITLE: PHOTOCURABLE RESIN COMPOSITION
PUBN-DATE: March 28, 1988

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TAKIYAMA, EIICHIRO	
OGURA, TATESHI	
ARAI, MICHIAKI	
TAKANO, SEIICHI	
KITAHATA, MICHITOSHI	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SHOWA HIGHPOLYMER CO LTD	N/A
TOKUYAMA SEKIYU KAGAKU KK	N/A

APPL-NO: JP61212758
APPL-DATE: September 11, 1986

INT-CL (IPC): C08G059/18 , C08G059/18 , C08G059/20 ,
C08J003/20 , C08L063/00

US-CL-CURRENT: 522/46

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the title composition which is excellent in curability, long- term storability, heat resistance and adhesiveness and can give a tough film, by mixing an epoxy crotonate resin with three specified compounds and a photoreaction initiator.

CONSTITUTION: An epoxy resin (a) having at least two epoxy groups in the molecule is reacted with crotonic acid (b) in an amount to provide carboxyl groups substantially equivalent to the epoxy groups of component (a) at 110~150 °C in the presence of a catalyst to obtain an epoxy crotonate resin (A). Separately, 20~80wt% crotonate of polyalcohol (B) is mixed with 80~20wt% (meth)acrylate of a polyalcohol (C) to obtain a mixture. A mixture of 10~90wt% component A with said mixture is mixed with a polythiol compound (D) having at least two thiol groups in the molecule, in an amount to provide thiol groups substantially equivalent to the unsaturated bonds of components B and C and a photoreaction initiator (E).

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio